

Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Beispiele zum Verteilungssatz.

Inaugural-Dissertation,

der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Martin Lewy.

Dienstag, den 17. Juli 1906, Mittags 12¹/₄ Uhr

in der Aula Leopoldina:

Vortrag:

Der Verteilungssatz und seine Anwendung.

Breslau

Buchdruckerei H. Fleischmann

1906.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der
Kgl. Universität Breslau.

Referent: Geheimrat Prof. Dr. **Ladenburg.**

Meinen Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im Jahre 1905/06 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt. Dem Direktor dieses Instituts

Herrn Geheimrat Prof. Dr. **Ladenburg**

spreche ich für das mir bewiesene Wohlwollen meinen ergebensten Dank aus.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, die Unterstützung bei der Ausführung derselben und das mir jederzeit entgegengebrachte wohlwollende Interesse fühle ich mich

Herrn Privatdozenten Dr. **W. Herz**

zu besonderem aufrichtigstem Dank verpflichtet.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Schon seit langem ist die Tatsache bekannt, dass ein fester Körper eine ganz bestimmte Löslichkeit besitzt, die von der Temperatur und in meist sehr geringem Masse vom Druck abhängt. Ebenso wurde das für die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten geltende Henry'sche Absorptionsgesetz, welches besagt, dass die von einer Flüssigkeit absorbierte Menge eines Gases seinem Partialdruck über derselben proportional ist, bereits 1803 aufgestellt. Viel später erst 1872 wurden die Versuche von Berthelot und Jungfleisch¹⁾ veröffentlicht, in denen sie das Verhalten eines Stoffes untersuchten, der gleichzeitig der Einwirkung zweier Lösungsmittel ausgesetzt wird, und aus denen sich ergab, dass die Konzentrationen des gelösten Stoffes in beiden Phasen ein nur von der Temperatur beeinflusstes konstantes Verhältnis bilden. Schliesslich gelang es dann Nernst alle diese und andere Gesetzmässigkeiten, zu denen z. B. auch die gehört, dass der Dampfdruck einer Flüssigkeit für jede Temperatur ein ganz bestimmter ist, in einem gemeinsamen Gesetz, dem nach ihm benannten Verteilungssatz, zum Ausdruck zu bringen. Nach demselben wird das Resultat der Versuche von Berthelot und Jungfleisch dahin abgeändert, dass sich ein konstantes Verteilungsverhältnis beim Lösen eines Stoffes in zwei Lösungsmitteln nur dann einstellt, wenn der gelöste Stoff sich in beiden Phasen im gleichen

¹⁾ Ann. chim. phys. 4, Ser. 26, 403—407.

Molekularzustand befindet, und dass sich ferner bei Gegenwart mehrerer gelösten Stoffe jede Molekelgattung so verteilt, als ob sie allein vorhanden wäre. Im Anschluss daran hat Nernst gezeigt, wie man aus der Inkonzanz des Verteilungsquotienten wichtige Schlüsse auf den Molekularzustand von in Lösung befindlichen Stoffen ziehen kann. Wenn z. B. der gelöste Stoff in der einen Phase Doppelmolekeln bildet, so müssen die Verteilungskoeffizienten für die verschiedenen Konzentrationen einen Gang zeigen, da sich ja der gelöste Stoff in beiden Phasen in verschiedenem Molekularzustand befindet. Für den Fall, dass sich in der einen Phase ausschliesslich Doppelmolekeln befinden, wird man, um eine Konstanz der Verteilungsquotienten zu erhalten, die Quadratwurzeln der Konzentrationen dieser Phase durch die Konzentrationen der andern dividieren müssen, was sich als unmittelbare Folge des Massenwirkungsgesetzes ergibt. Hierbei ist jedoch gleichzeitig die Tatsache zu berücksichtigen, dass mit zunehmender Verdünnung die Doppelmolekeln wieder in einfache dissoziieren. Die durch Berechnung der Quadratwurzeln aus den Konzentrationen der einen Phase erhaltenen Quotienten werden also nur in den höheren Konzentrationen konstant sein können und im übrigen einen dem Gange der einfachen Quotienten umgekehrten Gang zeigen. Durch entsprechende Berechnungen lässt sich auch die Existenz höher polymerisierter Molekeln nachweisen. Es wird später gezeigt werden, wie diese Betrachtungen noch eine Stütze in der Aufstellung einer Dissoziationskonstanten für den Zerfall der Doppelmolekeln in die einfachen finden.

Vor einiger Zeit war auf die eben geschilderte Weise W. Herz und Herbert Fischer¹⁾ der Nachweis gelungen, dass Essigsäure, Chloressigsäure und Pikrinsäure in benzolischer, toluolischer und xylolischer Lösung Doppel-

¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 37, 4746 38, 1138.

molekeln bilden, während bei Phenol sogar das Vorhandensein dreifacher Molekeln als sehr wahrscheinlich erwiesen wurde. Bei den höchsten untersuchten Konzentrationen der Säuren war ebenfalls auf die Möglichkeit der Existenz von höheren als Doppelmolekeln hingewiesen worden. Zum näheren Nachweis solcher hoch polymerisierter Säuremolekeln in Lösung sollen die zunächst angeführten Verteilungsversuche einen weiteren Beitrag liefern.

Verteilungen von Essigsäure.

Zunächst wurden Verteilungen von Essigsäure zwischen Wasser einerseits und Chloroform, Bromoform, Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff andererseits vorgenommen.

Die Essigsäure war deswegen gewählt worden, weil bei ihr das eventuelle Vorhandensein hoch polymerisierter Molekeln dadurch nahe gelegt ist, dass die freie Essigsäure entsprechend ihrer Oberflächenspannung nach Ramsay und Shields¹⁾ etwa vierfache Molekeln bildet, und auch ihre Kompressibilität nach Drucker²⁾ auf eine hohe Polymerisation hindeutet. Zur Untersuchung kamen wesentlich hoch konzentrierte Lösungen, da polymerisierte Molekeln um so wahrscheinlicher sind, je konzentrierter die Lösungen werden und mit der Verdünnung eine Dissoziation parallel geht. Gleichzeitig sollte auf diese Weise der Nachweis geführt werden, dass auch noch bei verhältnismässig hohen Konzentrationen des gelösten Stoffes der Verteilungssatz als gültig anzusehen ist. Hinsichtlich der höheren Konzentrationen muss bemerkt werden, dass die Voraussetzung der unmerklichen gegenseitigen Löslichkeit der beiden Lösungsmittel nicht mehr streng zutreffend ist, was sich besonders bei den Verteilungen zwischen Wasser und Chloroform geltend macht.

(S. auch später Verteilung von Aceton zwischen Wasser und Chloroform.)

¹⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 12, 433.

²⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 52, 641.

Die oben angeführten Lösungsmittel wurden von Kahlbaum bezogen und durch Destillation noch weiter gereinigt. Die Bestimmung der gelösten Säure erfolgte in beiden Phasen durch Titration mit Alkali. Um die Mischung der nichtwässrigen Phase mit der wässrigen Alkalilösung zu bewirken, wurde Aethylalkohol bis zur vollkommenen Lösung hinzugefügt. Bei der Verteilung im Schwefelkohlenstoff versagte dieses Verfahren, da mit dem als Indikator benutzten Phenolphthalein kein deutlicher Umschlag erzielt werden konnte. Es wurde daher vor jeder Titration der abpipettierten Probe Wasser hinzugegeben und der Schwefelkohlenstoff durch vorsichtiges Erwärmen abdestilliert.

Die Angaben beziehen sich auf 25°. In den Tabellen steht unter W die Millimolzahl gelöster Substanz in einem Kubikcentimeter der wässrigen Schicht und unter L die gleiche Menge der andern Phase.

Essigsäure zwischen Wasser und Chloroform.

<u>L</u>	<u>W</u>	<u>L : W</u>
2,47	6,30	0,392
3,10	7,65	0,405
3,91	8,50	0,460
6,59	8,71	0,757

Essigsäure zwischen Wasser und Bromoform.

<u>L</u>	<u>W</u>	<u>L : W</u>
0,354	3,96	0,089
0,593	5,37	0,110
1,00	7,48	0,134
1,43	8,74	0,164
2,06	10,2	0,201
2,91	11,1	0,263
3,95	11,5	0,342

Essigsäure zwischen Wasser und Schwefel-
kohlenstoff.

L	W	L : W
0,464	11,1	0,0416
0,569	12,2	0,0466
0,811	13,1	0,0618
0,941	13,4	0,0701
1,04	13,7	0,0762

Essigsäure zwischen Wasser und Tetrachlor-
kohlenstoff.

L	W	L : W
0,292	4,87	0,060
0,363	5,42	0,067
0,725	7,98	0,091
1,07	9,69	0,110
1,41	10,7	0,132
1,79	11,3	0,158
2,11	11,8	0,180
4,20	12,7	0,330

Aus diesen Zahlen ergibt sich zunächst, dass ein einfaches konstantes Verteilungsverhältnis nicht existiert; es wurden daher die zweiten, dritten, vierten und fünften Wurzeln aus den Konzentrationen der nicht wässrigen Phasen ausgerechnet und dadurch eine bessere Annäherung an eine Konstanz erhalten.

Essigsäure zwischen Wasser und Tetrachlor-
kohlenstoff.

$\sqrt[3]{L : W}$	$\sqrt[3]{L : W}$
0,111	0,140
0,111	0,132
0,107	0,113
0,107	0,106
0,111	0,105
0,118	0,107
0,123	0,109
0,161	0,127

In den fünf ersten Konzentrationen stimmt der Quotient $\sqrt{L}:W$; es sind also Doppelmolekeln wahrscheinlich. Die drei höchsten Konzentrationen zeigen ein Anwachsen dieses Quotienten.

Bei der Ausrechnung von $\sqrt[3]{L}:W$, $\sqrt[4]{L}:W$ und $\sqrt[5]{L}:W$

$\sqrt[4]{L}:W$	$\sqrt[5]{L}:W$
0,151	0,161
0,143	0,151
0,116	0,118
0,103	0,105
0,102	0,100
0,102	0,0990
0,103	0,0988
0,113	0,105

werden diese Abweichungen für die höchsten Konzentrationen immer geringer und verschwinden fast ganz bei der Reihe

$$\sqrt[5]{L}:W$$

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den folgenden Verteilungsversuchen:

Essigsäure zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff.

$\sqrt{L}:W$	$\sqrt[3]{L}:W$
0,0611	—
0,0617	—
0,0686	0,0711
0,0723	0,0730
0,0745	0,0740

und für die 3 letzten Versuche

$\sqrt[4]{L : W}$	$\sqrt[5]{L : W}$
0,0725	0,0730
0,0734	0,0736
0,0737	0,0736

Essigsäure zwischen Wasser und Bromoform.

$\sqrt[4]{L : W}$	$\sqrt[3]{L : W}$
0,150	—
0,143	—
0,134	—
0,137	0,129
0,140	0,124
0,154	0,129
0,172	0,137

und für die 4 letzten Versuche:

$\sqrt[4]{L : W}$	$\sqrt[5]{L : W}$
0,125	0,120
0,117	0,113
0,118	0,112
0,122	0,114

Am wenigsten deutlich ist dieses Verhalten bei der Verteilung von

Essigsäure zwischen Wasser und Chloroform.

$\sqrt[4]{L : W}$	$\sqrt[3]{L : W}$
0,250	0,215
0,230	0,191
0,233	0,185
0,295	0,215
$\sqrt[4]{L : W}$	$\sqrt[5]{L : W}$
0,199	0,190
0,173	0,164
0,165	0,151
0,184	0,167

Diese Zahlen können als ein weiterer Beleg für die komplexe Natur der Essigsäure angesehen werden. Sich für eine bestimmte Molekelgrösse in den höchsten Konzentrationen zu entscheiden, ist deswegen nicht angängig, weil eine eventuelle Hydratbildung in der wässrigen Phase keine Berücksichtigung erfahren hat und ja auch im Wasser bei diesen hohen Konzentrationen Polymerisationen auftreten können¹⁾. Die Berechtigung, trotzdem die Assoziation wesentlich in der nicht wässrigen Schicht in Rechnung zu setzen, ist erstens dadurch gegeben, dass das Wasser das viel besser dissozierende Lösungsmittel ist, ferner durch die Uebereinstimmung, die die auf die Weise gewonnenen Resultate mit den oben angeführten Beobachtungen von Ramsay und Shields und mit denen von Rothmund und Wilsmore²⁾ zeigen, welche letztere die Existenz von Doppelmolekeln der Essigsäure bereits in verdünnten Lösungen nachgewiesen haben. Eben diese Uebereinstimmung der durch Anwendung des Verteilungssatzes erhaltenen Resultate mit den auf andere Weise geführten Untersuchungen lässt auch den Schluss als berechtigt erscheinen, dass der Verteilungssatz auch bei hohen Konzentrationen seine Gültigkeit bewahrt.

Verteilungen von Chloressigsäure:

Weiterhin wurden Verteilungen von Chloressigsäure zwischen Wasser einerseits und denselben vier organischen Lösungsmitteln andererseits ausgeführt. Hinsichtlich der Bestimmung der gelösten Säure gilt alles bei der Essigsäure gesagte. Die erhaltenen Resultate sind ganz ähnliche.

¹⁾ W. A. Roth, Z. f. phys. Chem. 43, 538.

²⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 40, 611.

Chloressigsäure zwischen Wasser und Bromoform.

L	W	L : W
0,143	4,81	0,0298
0,259	5,81	0,0446
0,649	8,85	0,0733
0,814	9,61	0,0846
1,20	9,69	0,124

$\sqrt[2]{L} : W$	$\sqrt[3]{L} : W$
0,0787	0,109
0,0875	0,110
0,0910	0,0978
0,0939	0,0972
0,113	0,110

$\sqrt[4]{L} : W$	$\sqrt[5]{L} : W$
0,128	0,141
0,123	0,131
0,101	0,104
0,0988	0,0999
0,108	0,107

In dieser Versuchsreihe zeigen die Quotienten $\sqrt[3]{L} : W$ die beste Uebereinstimmung.

Chloressigsäure zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff.

L	W	L : W
0,0420	6,07	0,00691
0,0873	9,79	0,00892
0,0973	10,4	0,00938
0,125	10,8	0,0115
0,201	11,3	0,0178

² $\sqrt{L} : W$	³ $\sqrt{L} : W$
0,0337	0,0572
0,0302	0,0453
0,0300	0,0443
0,0326	0,0461
0,0397	0,0518

⁴ $\sqrt{L} : W$	⁵ $\sqrt{L} : W$
0,0745	0,0873
0,0555	0,0627
0,0538	0,0605
0,0548	0,0609
0,0592	0,0642

Die Uebereinstimmung in den vier letzten Konzentrationen ist bei den Quotienten $\sqrt[5]{L} : W$ am grössten.

Chloressigsäure zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff.

L	W	L : W
0,159	9,60	0,0166
0,234	10,3	0,0229
0,362	10,7	0,0339
0,443	11,1	0,0398
0,551	11,3	0,0486

² $\sqrt{L} : W$	³ $\sqrt{L} : W$
0,0415	0,0565
0,0472	0,0601
0,0563	0,0667
0,0598	0,0685
0,0655	0,0724

⁴ $\sqrt{L} : W$	⁵ $\sqrt{L} : W$
0,0658	0,0721
0,0678	0,0764
0,0726	0,0730
0,0733	0,0763
0,0743	0,0784

Bei diesen Versuchen zeigen alle Reihen einen Gang bis auf die letzte mit den Quotienten von

$$\sqrt[5]{L} : W$$

Chloressigsäure zwischen Wasser und Chloroform.

L	W	L : W
0,0212	0,430	0,0493
0,0621	1,05	0,0590
0,253	3,65	0,0694
0,469	6,28	0,0747
0,603	6,96	0,0866
0,707	7,23	0,0979
0,840	7,70	0,1090

³ $\sqrt{L} : W$	³ $\sqrt{L} : W$
0,339	0,644
0,237	0,377
0,138	0,173
0,109	0,124
0,112	0,121
0,116	0,123
0,119	0,123

⁴ $\sqrt{L} : W$	⁵ $\sqrt{L} : W$
0,887	1,08
0,475	0,546
0,194	0,208
0,132	0,137
0,127	0,130
0,126	0,129
0,124	0,125

In dieser Tabelle zeigt für die vier höchsten Konzentrationen die Reihe $\sqrt[3]{L : W}$ die beste Uebereinstimmung.

Im Anschluss an die oben ausgeführten Betrachtungen über die Essigsäure können auch diese Zahlen als ein Beweis für die Bildung polymerisierter Chloressigsäuremolekeln angesehen werden, ohne dass auch hier eine Entscheidung über die Existenz einer bestimmten Molekelgattung in den höchsten Konzentrationen gefällt werden soll.

Verteilungen von Pikrinsäure.

Bei den nun folgenden Verteilungen von Pikrinsäure tritt insofern eine Komplikation ein, als hierbei auf die Ionenspaltung in der wässrigen Schicht Rücksicht zu nehmen ist. Bei der Verteilung zwischen Wasser und Chloroform wurden folgende Zahlen erhalten, wobei noch zu bemerken ist, dass unter L und W jedesmal die Millimolzahl gelöster Substanz in 10 ccm. Lösung angegeben ist.

Pikrinsäure zwischen Wasser und Chloroform.

L	W	L : W
0,254	0,207	1,22
0,547	0,329	1,66
1,09	0,488	2,24
1,41	0,561	2,51
1,53	0,588	2,60

Die Quotienten L : W zeigen also einen Gang. Da sich ein konstantes Verteilungsverhältnis nur zwischen der Gesamtkonzentration im Chloroform, dessen ionisierende Wirkung wohl, weil sehr gering, vernachlässigt werden kann, und dem undissoziierten Teil der Säure im Wasser einstellen kann, wurden die undissoziierten Mengen in der wässrigen Schicht berechnet¹⁾.

¹⁾ H. Fischer, Diss. Breslau 1905, 18.

Die Gesamtkonzentration der Säure in Wasser ist W , die Konzentration des undissoziierten Anteils sei mit HPi und die ihrer Ionen mit H^+ u. Pi' bezeichnet. Da nach Rothmund und Drucker die Dissoziationskonstante der Pikrinsäure $0,164^1)$ beträgt, so ist dem Massenwirkungsgesetz zufolge:

$$H^+ \cdot Pi' = 0,164 HPi$$

$$Pi'^2 = 0,164 HPi$$

$$Pi' = \sqrt{0,164 HPi}$$

$$HPi + Pi' = W$$

$$HPi + \sqrt{0,164 HPi} = W$$

$$HPi = W + 0,082 \pm \sqrt{0,164 W + 0,082^2}$$

Wenn man berücksichtigt, dass von der Wurzel nur das Minuszeichen in Rechnung zu setzen ist, da die Menge der undissoziierten Säure natürlich kleiner ist als die Gesamtkonzentration, so ergeben sich folgende Zahlen:

W_u	$L : W_u$	$\sqrt{L} : W_u$
0,0875	2,90	5,75
0,165	3,32	4,49
0,275	3,97	3,80
0,329	4,28	3,61
0,348	4,39	3,55

Die Quotienten $L : W_u$ und $\sqrt{L} : W_u$ zeigen einen umgekehrten Gang, was auf die Bildung von Doppel-molekeln im Chloroform hinweist, die mit der Verdünnung eine zunehmende Dissoziation in einfache erleiden. Bestände die Pikrinsäure grössere Löslichkeit (beim letzten Versuche war bereits Bodenkörper vorhanden), so würde wahrscheinlich $\sqrt{L} : W_u$ konstant werden, was daraus hervorgeht, dass die Gangunterschiede dieses Quotienten zwischen den einzelnen Konzentrationen immer geringer werden. Hier wurde nun für den Zerfall der Doppel-

¹⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 46, 851.

molekeln in einfache die früher erwähnte Dissoziationskonstante berechnet ¹⁾).

Es sei die Konzentration der einfachen Molekeln im Chloroform M_L und die Konzentration im Wasser M_W , dann ist nach dem Verteilungssatz

$$\frac{M_L}{M_W} = K_v$$

Es sei ferner die Zahl der Doppelmolekeln im Chloroform D ; dann ist nach dem Massenwirkungsgesetz

$$D = k \cdot M_L^2$$

Nach der ersten Gleichung ist $M_L = K_v \cdot M_W$, mithin

$$D = k \cdot K_v^2 \cdot M_W^2 = K M_W^2 \quad 1)$$

Es ist ferner

$$L = D + M_L$$

$$D = L - M_L = L - K_v M_W \quad 2)$$

Aus 1) und 2) folgt

$$K M_W^2 = L - K_v M_W$$

$$K = \frac{L - K_v M_W}{M_W^2}$$

In dieser Formel sind L und M_W die unter L und W bzw. W_n angegebenen Zahlen. Nur K_v der wirkliche Verteilungskoeffizient der einfachen Molekeln im Chloroform und des undissoziierten Anteils der Säure im Wasser ist nicht bekannt, kann aber mit einiger Genauigkeit durch probierende Extrapolation aus dem für die kleinsten Konzentrationen berechneten Quotienten $L : W_n$ gefunden werden, da ja bei diesen niedrigen Konzentrationen im Chloroform bereits viel Einzelmolekeln und nur wenig Doppelmolekeln anzunehmen sind. In der folgenden Reihe ist nun K für die obigen Werte berechnet worden.

¹⁾ H. Fischer, l. c.

$K(K_v = 2,4)$

5,68

5,59

5,69

5,72

5,70

Ganz entsprechende Resultate wurden bei der Verteilung der Pikrinsäure zwischen Wasser und Bromoform erhalten. Die Bezeichnungen sind die gleichen wie beim Chloroform.

Pikrinsäure zwischen Wasser und Bromoform.

L	W	L : W
0,365	0,321	1,14
0,515	0,401	1,29
0,655	0,475	1,38
0,871	0,575	1,52
1,03	0,633	1,62
1,14	0,674	1,69

W_u	L : W_u
0,159	2,30
0,213	2,41
0,266	2,46
0,339	2,57
0,383	2,68
0,414	2,76

$\sqrt{L} : W_u$	$K(K_v = 2,0)$
3,80	1,85
3,36	1,93
3,04	1,73
2,75	1,68
2,65	1,79
2,58	1,83

Es sind also auch im Bromoform Doppelmolekeln der Pikrinsäure anzunehmen, die mit fortschreitender Verdünnung in einfache Molekeln zerfallen.

Ich versuchte, die Pikrinsäure auch zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff zu verteilen. Infolge der noch geringeren Löslichkeit der Pikrinsäure in diesen beiden Lösungsmitteln war es jedoch nicht möglich eine Versuchsreihe durchzuführen.

In den nun folgenden Verteilungen sind unter L und W wieder die Millimolzahl der gelösten Substanz in 1 ccm. der entsprechenden Phase angegeben.

Ammoniak zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff.

Die Bestimmung des Ammoniaks erfolgte in beiden Schichten durch Titration mit Salzsäure und Nitrophenol als Indikator.

L	W	L : W
0,00787	1,73	0,00455
0,0118	2,35	502
0,0202	3,80	531
0,0357	5,70	626
0,0464	6,86	676
0,0580	7,77	747
0,0735	8,59	856

$\sqrt{L : W}$	K ($K_v = 0,004$)
0,0512	0,00032
462	43
374	35
332	40
314	40
310	—
316	—

Nach dieser Tabelle existieren Doppelmolekeln des Ammoniaks im Tetrachlorkohlenstoff, die mit fortschreitender Verdünnung dissoziieren. Unter K ist wieder die Dissoziationskonstante angegeben.

Das gleiche Verhalten zeigen die bei der Verteilung von

Ammoniak zwischen Wasser und Bromoform erhaltenen Zahlen:

<u>L</u>	<u>W</u>	<u>L : W</u>
0,0700	2,59	0,0271
0,131	4,18	0,0312
0,235	6,30	0,0373
0,298	7,29	0,0409
0,362	8,05	0,0449
0,417	8,53	0,0489

<u>$\sqrt{L} : W$</u>	<u>$K(K_v = 0,02)$</u>
0,102	0,0027
0,0866	0,0027
0,0770	0,0028
0,0749	0,0029
0,0747	—
0,0757	—

Verteilungen von Phenol.

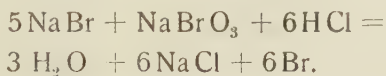
Die Bestimmung des Phenols erfolgte durch Titration nach Koppeschaar¹⁾ mit Bromlösung. Diese wurde in der Weise hergestellt, dass in konzentrierte Natronlauge solange unter Kühlung Brom eingetragen wurde, bis es im Ueberschuss vorhanden war. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand in Wasser gelöst. Die Einwirkung des Broms auf die Natronlauge erfolgt nach der Gleichung



Es wurde also eine Lösung von Natriumbromat erhalten, die durch Zusatz von Säure erst während der

¹⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 15, 233.

Titration zersetzt wurde und dann eine bestimmte Menge freies Brom lieferte nach der Gleichung:



Eine derartige Natriumbromidbromatlösung ist viel haltbarer, als wenn man Brom direkt in Wasser löst. Ihre Einstellung erfolgte nach Zusatz von Säure und Jodkalium mit Natriumthiosulfatlösung von bekanntem Titer.

Lässt man nun eine bestimmte überschüssige Menge der Bromidbromatlösung zu einer Phenollösung hinzufliessen und setzt das Brom durch Zusatz von Salzsäure in Freiheit, so wirkt dasselbe unter Bildung eines voluminösen, weissen Niederschlages von Tribromphenol nach folgender Gleichung ein.



Das überschüssige Brom wird durch Jod ersetzt, indem man eine Lösung von Jodkalium hinzugibt, und die Menge des freien Jods mit eingestellter Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

Das freie Brom muss man etwa 10 Minuten lang unter Schütteln in einer mit einem Glasstöpsel fest verschliessbaren Flasche auf das Phenol einwirken lassen, um die oben beschriebene Reaktion zu beendigen. Auch darf nur soviel Bromlösung zugefügt werden, dass möglichst wenig freies Brom im Ueberschuss zurückbleibt, da sonst durch Entweichen desselben sich leicht Fehler einschleichen. Werden diese Vorsichtsmassregeln beachtet, so liefert die Methode von Koppeschaar gute Resultate.

Bei der Titration der nichtwässrigen Phasen wurde der abpipettierten Menge eine grössere Menge Wasser hinzugefügt und durch kräftiges Schütteln die Mischung der verschiedenen Lösungen herbeigeführt.

Die Verteilung von Phenol zwischen Wasser und Chloroform

ergab nun folgende Resultate:

L	W	L : W
0,254	0,0737	3,45
0,520	0,126	4,12
0,761	0,163	4,68
1,27	0,211	6,02
1,85	0,247	7,47
3,36	0,330	10,2
5,43	0,436	12,5

$\sqrt{L} : W$	K ($K_v = 2,0$)
6,85	2,0
5,71	1,7
5,36	1,7
5,34	1,9
5,50	2,2
5,55	—
5,37	—

Das Verhalten gleicht dem des Ammoniaks. Ebenso liegen die Verhältnisse bei der Verteilung von

Phenol zwischen Wasser und Bromoform.

L	W	L : W
0,173	0,0707	2,45
0,322	0,109	2,96
0,643	0,166	3,87
1,80	0,304	5,89
2,70	0,364	7,42
5,07	0,477	10,6
6,83	0,559	12,2

$\sqrt{L} : W$	$K(K_v = 1,3)$
5,88	16,2
5,22	15,3
4,82	15,4
4,40	15,2
4,52	16,8
4,72	—
4,68	—

Das Phenol bildet also auch im Bromoform in den höheren Konzentrationen Doppelmolekeln, deren Dissoziation in einfache mit der Verdünnung fortschreitet. Anders gestalten sich aber die Erscheinungen bei der Verteilung von

Phenol zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff.

L	W	L : W
0,0247	0,0605	0,408
0,0430	0,0976	0,441
0,0722	0,140	0,514
0,141	0,213	0,666
0,392	0,355	1,12
1,47	0,489	3,01
2,49	0,525	4,74

$\sqrt{L} : W$	$K(K_v = 0,33)$	$\sqrt[3]{L} : W$
2,60	1,3	—
2,13	1,1	—
1,91	1,3	—
1,77	1,6	2,45
1,77	2,2	2,07
2,48	5,5	2,33
3,01	—	2,58

Hier werden weder die einfachen noch die unter Berücksichtigung der Quadratwurzeln ausgerechneten Ver-

teilungskoeffizienten konstant. Dagegen weist die Konstanz der Dissoziationskonstanten in den niedrigen Konzentrationen, in denen $\sqrt[3]{L : W}$ bis zu einem Minimum sinkt, auf das Vorhandensein von Doppelmolekeln, die mit der Verdünnung in einfache zerfallen. Von dem Minimum ab hört K auf annähernd konstant zu sein, während sich

der Ausdruck $\sqrt[3]{L : W}$ der Konstanz nähert, was auf die Bildung von dreifachen Molekeln des Phenols im Tetrachlorkohlenstoff schliessen lässt. Es ist also das gleiche Verhalten, wie es das Phenol in aromatischen Kohlenwasserstoffen zeigt.

Bei der Verteilung von

Phenol zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff liegen die Verhältnisse in so fern ganz ähnlich als die

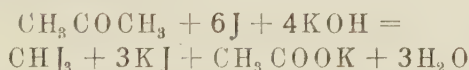
L	W	<u>L : W</u>
0,0297	0,0515	0,576
0,0552	0,0902	0,612
0,0728	0,116	0,626
0,152	0,202	0,752
0,414	0,330	1,25
1,68	0,453	3,71
2,67	0,465	5,74
4,02	0,502	8,00

<u>$\sqrt[3]{L} : W$</u>	<u>K (K_v = 0,5)</u>	<u>$\sqrt[3]{L} : W$</u>
3,34	1,45	—
2,60	1,25	—
2,32	1,1	—
1,93	1,25	—
1,95	2,28	2,26
2,86	7,08	2,62
3,51	—	2,98
3,99	—	3,17

Ausrechnung der Dissoziationskonstanten in den ersten vier Fällen, in denen $\sqrt[3]{L}:W$ ebenfalls wieder bis zu einem Minimum sinkt, auf einfache und Doppelmolekeln im Schwefelkohlenstoff deutet. Dagegen werden hier auch die Werte $\sqrt[3]{L}:W$ für die höchsten Konzentrationen nicht konstant, was noch kompliziertere molekulare Verhältnisse wahrscheinlich macht.

Verteilung von Aceton zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff.

Die Bestimmung des Acetons geschah nach der Methode von Messinger¹⁾. Dieselbe besteht darin, dass gemäss der Gleichung:



das Aceton durch überschüssiges Jod in Jodoform übergeführt und das Jod mit Natriumthiosulfat zurücktitriert wird. Ich führte die Bestimmung in der Weise aus, dass ich zu der abpipettierten Acetonlösung Kalilauge setzte und eine bestimmte Menge Jodlösung fliessen liess und zwar ungefähr den vierten Teil mehr als zu der Ueberführung des Acetons in Jodoform erforderlich gewesen wäre. Dieser reichliche Jodüberschuss ist für den glatten Verlauf²⁾ der Reaktion von Wichtigkeit. Darauf schüttelte ich einige Minuten um, säuerte an und bestimmte die Menge des überschüssigen Jods. Es wurden folgende Resultate erhalten.

L	W	L : W
0,0833	0,186	0,449
0,146	0,322	0,454
0,514	1,01	0,511
0,997	1,66	0,601
2,10	2,87	0,733

¹⁾ Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 21, 3366.

²⁾ Collischön, Z. f. analyt. Chem. 29, 562.

$\sqrt{L} : W$	$K(K_v = 0,42)$
1,56	0,16
1,22	0,11
0,713	0,09
0,602	0,11
0,506	0,11

Der Quotient $L : W$ steigt, $\sqrt{L} : W$ fällt; es ist also anzunehmen, dass das Aceton im Tetrachlorkohlenstoff Doppelmolekeln bildet, deren Anzahl mit der Konzentration steigt. Diese Annahme wird durch die Berechnung der Dissoziationskonstanten K noch weiter gestützt.

Aceton zwischen Wasser und Chloroform.

Hier erscheinen die Resulte ganz anders.

L	W	$L : W$
0,168	0,0320	5,26
0,399	0,0781	5,11
0,676	0,145	4,65
1,17	0,263	4,44
1,98	0,493	4,01
3,06	1,01	3,02

Die Quotienten $L : W$ sinken stetig. Falls im Chloroform mit der Konzentration steigende Mengen von Doppelmolekeln zugegen wären, müssten entsprechend dem Verhalten in den früheren Reihen im Gegenteil die Verteilungskoeffizienten anwachsen. Eine besondere Wirkung des Wassers auf das Aceton anzunehmen scheint nicht begründet, da das Aceton in wässriger Lösung bei der Verteilung zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff und früher auch bei der Verteilung zwischen Wasser und Benzol (Herz und Fischer) sich als normal erwiesen hat.

Das Sinken der Verteilungskoeffizienten könnte durch die Bildung von Doppelmolekeln im Chloroform und unter

der Annahme zu erklären sein, dass die Menge der Doppel-molekeln mit steigender Konzentration sinkt, eine Annahme, die aber sehr unwahrscheinlich auch deswegen ist, weil sonst niemals bei Verteilungen, wo Doppel-molekeln in Frage kommen, etwas Aehnliches beobachtet wurde. Der hier auftretende Gang ist wohl derart zu deuten, dass eine chemische Verbindung zwischen Aceton und Chloroform stattfindet, deren Menge mit steigender Konzentration sinkt. Diese Auffassung wird durch die Tatsache gestützt, dass eine Verbindung von Aceton und Chloroform in Beilsteins Handbuch¹⁾ der organischen Chemie beschrieben ist. Es ist auf den ersten Blick auffällig, dass die Menge der gebildeten Acetonchloroformverbindung mit wachsender Acetonmenge sinkt. Diese Erscheinung ist wohl darauf zurückzuführen, dass wie ich bereits früher angegeben habe, das Lösungsvermögen des Chloroforms für Wasser mit steigender Konzentration des gelösten Stoffes wächst, und dass das in immer grösserer Menge vorhandene Wasser im vorliegenden Falle zersetzend auf die Acetonchloroformverbindung einwirkt, mit andern Worten, dass deren Menge mit steigender Konzentration des Acetons abnimmt.

Formaldehyd zwischen Wasser und Amylalkohol.

Der Amylalkohol wurde von Kahlbaum bezogen unter der Bezeichnung „Amylalkohol, frei von Pyridin (iso-)“ und behufs weiterer Reinigung einer nochmaligen Destillation unterworfen.

Die Bestimmung des Formaldehyds erfolgte mit Jod und Natriumthiosulfat nach G. Romijn²⁾. Diese Methode ist auf die grosse Oxydierbarkeit des Formaldehyds in

¹⁾ 3. Aufl. 1. Bd. S. 978, Ergänzungsbd. I, S. 496.

²⁾ Z. f. analyt. Chem. 36, 18.

alkalischer Lösung gegründet. Ich liess zu der abpipettierten Formaldehydlösung Jodlösung im Ueberschuss zufließen, deren Menge jedesmal ausprobiert werden musste, fügte dann soviel Natronlauge hinzu, dass die Flüssigkeit hellgelb erschien und schüttelte, um die Reaktion zu Ende zu bringen, einige Minuten. Nachdem ich dann mit Salzsäure angesäuert hatte, bestimmte ich den überschüssigen Rest des ausgeschiedenen Jods mit eingestellter Natriumthiosulfatlösung. Zur Oxydation eines Moleküls Formaldehyd sind zwei Atome Jod erforderlich. Die Reaktion geht also nach der Gleichung vor sich:



Es wurden folgende Resultate erhalten.

L	W	L : W
0,995	0,326	3,06
1,81	0,709	2,56
2,47	1,08	2,29
3,13	1,61	1,94
4,29	2,60	1,65
6,07	4,12	1,47
7,68	6,98	1,10

Die Quotienten L : W zeigen einen ziemlich gleichmässigen Abfall. Ein Fallen des Quotienten kann eintreten, wenn der Formaldehyd in der wässrigen Lösung polymerisierte Molekeln bildet. Dies ist nach den Untersuchungen von F. Auerbach¹⁾ in der Tat auch der Fall; die wässrige Formaldehydlösung enthält ein reversibles Gleichgewicht zwischen einfachen und dreifachen Molekeln. Dem entspricht diese Verteilung des Formaldehyds. Quantitative Verhältnisse auszurechnen ist nicht möglich, da das Verhalten einer Formaldehydlösung im Amylalkohol nicht bekannt ist.

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 22, Heft 3.

Formaldehyd zwischen Wasser und Chloroform.

Hier erscheint die Sachlage noch komplizierter.

L	W	L : W
0,0235	1,160	0,0203
0,0435	1,840	0,0236
0,080	2,76	0,0290
0,107	3,27	0,0326
0,251	5,03	0,0499
0,543	7,08	0,0767
0,733	7,99	0,0916

Die Quotienten L : W zeigen das gleiche stetige Anwachsen, wie es in früheren Beispielen gefunden worden ist, und wo hieraus geschlossen werden konnte, dass in dem mit L bezeichneten Lösungsmittel Polymerisationen eintraten. Ein solcher Schluss ist aber nach der eben erwähnten Untersuchung von Auerbach (und dem Verhalten des Formaldehyds bei der Verteilung zwischen Wasser und Amylalkohol) unzulässig. Würde der Formaldehyd sich nur im Wasser polymerisieren, so müssten nach dem oben gesagten die Werte für L : W sinken. Das Ansteigen lässt vermuten, dass ausser den Polymerisationen im Wasser auch solche im Chloroform vorhanden sind, die durch ihr noch stärkeres Hervortreten den Gang der Verteilungskoeffizienten umkehren.

Dass das Chloroform wie in diesem Falle überhaupt stärker polymerisierend als der Amylalkohol wirkt, geht aus allen Verteilungsversuchen mit diesen Lösungsmitteln hervor, wo im Chloroform häufig, im Amylalkohol aber niemals eine Polymerisation des gelösten Stoffes nachweisbar war ¹⁾, was aus einer Gegenüberstellung der bereits mehrfach erwähnten Versuche von Herz und Fischer, der unten zitierten und meiner eigenen hier beschriebenen Untersuchungen hervorgeht.

¹⁾ Calwert, Z. physik. Chem. 38, 521. Abegg, Fox u. Herz, Z. anorg. Chem. 35, 130. Auerbach, ebenda 37, 353.

Dimethylaminchlorhydrat zwischen Wasser und Chloroform.

L	W	W _u
0,00337	5,24	3,39
0,00888	6,81	4,76
0,0222	7,24	5,12
0,0415	7,87	5,62
0,139	8,46	6,12

L : W _u	³ $\sqrt{L} : W_u$	⁴ $\sqrt[4]{L} : W_u$
0,000993	0,0442	0,0710
0,00187	0,0435	0,0645
0,00434	0,0562	0,0754
0,00738	0,0616	0,0803
0,0227	0,0847	0,0998

Die Menge des Chlorhydrats wurde in beiden Schichten durch Titration mit Silbernitrat und Chromat als Indikator bestimmt. Bei dieser Verteilung ist darauf zu achten, dass das Chlorhydrat im Wasser stark dissoziiert ist, während es nach Hantzsch¹⁾ in Chloroformlösung eine geringere Leitfähigkeit als das Wasser zeigt. Da nur die undissoziierten Anteile im Wasser zu der Salzmenge im Chloroform ein Verhältniss ergeben, so müssen die undissoziierten Mengen im Wasser berechnet werden. Die Leitfähigkeit des Chloroforms in Wasser ist von Bredig²⁾ bestimmt worden, aber nur bei so niedrigen Konzentrationen, wie sie für die Verteilungsversuche nicht in Betracht kommen, da bei der grossen Löslichkeit des Salzes in Wasser und der viel geringeren im Chloroform hohe Konzentrationen gewählt werden mussten, damit überhaupt messbare Mengen des Salzes in das Chloroform übergingen. Ich berechnete daher, zum Teil durch Extrapolieren, als Notbehelf die Dissoziationsgrade für die den

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1045.

²⁾ Z. f. phys. Chem. 13, 208.

obigen Chlorhydratkonzentrationen entsprechenden Konzentrationen des in seinen grösseren Verdünnungen nachweislich dem Dimethylaminchlorhydrat sehr ähnlichen Kochsalzes. Die aus diesen Dissoziationsgraden sich ergebenden undissoziierten Anteile stehen in der Tabelle unter W_n .

Nach den Molekulargewichtsbestimmungen von Hantzsch (l. c.) ist das Dimethylaminchlorhydrat in Chloroformlösung stark polymerisiert, und dem entspricht es auch, dass die Quotienten $L : W_n$ nicht konstant werden. Hantzsch hatte nach der Siedemethode dreifache und vierfache Molekeln im Chloroform gefunden. Ich rechnete daher die Quotienten $\sqrt[3]{L : W_n}$ und $\sqrt[4]{L : W_n}$ aus. Bei der Reihe $\sqrt[3]{L : W_n}$ ist der Gang, obwohl geringer, doch noch sehr stark; bei $\sqrt[4]{L : W_n}$ ist er noch geringer. Diese Versuche deuten demgemäss auch auf stark polymerisierte Molekeln im Chloroform hin. Dass auch die Reihe $\sqrt[4]{L : W_n}$ noch einen Gang zeigt, liegt wohl an den hohen Salzkonzentrationen im Wasser und an der dadurch bedingten grösseren gegenseitigen Löslichkeit der beiden Lösungsmittel. Auch die gleichzeitige Gegenwart von verschiedenen polymerisierten Molekeln (dreifachen, vierfachen und vielleicht fünffachen) wirkt wohl bei diesem Ergebnis mit.

Cadmiumchlorid zwischen Wasser und Amylalkohol.

L	W	L : W
0,00563	1,79	0,00314
0,00899	2,51	359
0,0147	3,66	401
0,0229	4,71	487
0,0309	5,23	592

W_u	$L : W_u$
1,58	0,00357
2,28	0,00394
3,44	0,00426
4,50	0,00509
5,03	0,00615

Die gelösten Mengen wurden durch Titration mit Silbernitratlösung und Kaliumchromat als Indikator bestimmt. Die Quotienten $L : W$ zeigen einen Gang. Da Cadmiumchlorid in wässriger Lösung dissoziiert ist, habe ich mit Hilfe der bekannten Leitfähigkeiten die den oben unter W angegebenen Konzentrationen entsprechenden interpoliert und daraus die jedesmaligen Mengen der undissoziierten Anteile berechnet. Diese Werte sind unter W_u angegeben. Die Verteilungskoeffizienten sind unter der Voraussetzung berechnet, dass im Amylalkohol die Dissoziation vernachlässigt werden kann, in Annahme, die bei der grossen Verdünnung ungefähr richtig sein wird. Die Verteilungskoeffizienten $L : W_u$ zeigen ebenfalls ein Ansteigen. Dasselbe könnte in Analogie zu früheren Erfahrungen durch die Anwesenheit von Doppelmolekeln in dem mit L bezeichneten Lösungsmittel erklärt werden. Diese Auffassung erscheint aber höchst unwahrscheinlich, da im Amylalkohol bisher noch niemals eine Polymerisation beobachtet worden ist. Viel mehr Wahrscheinlichkeit besitzt die Annahme, dass dieses Ansteigen auf eine Komplexbildung des Cadmiumchlorids in W , wozu dieses in wässriger Lösung Neigung besitzt¹⁾, zurückzuführen ist.

Cadmiumjodid zwischen Wasser und Amylalkohol.

Eine noch stärkere Neigung zur Komplexbildung besitzt das Cadmiumjodid²⁾. Es war daher bei diesem ein

¹⁾ Drucker, Abblugs Handbuch d. anorg. Chem. II, 2, 440 ff.

²⁾ ebenda II, 2, 455 ff.

ähnliches noch stärkeres Ansteigen der Verteilungskoeffizienten zu erwarten. Eine Korrektur der Konzentrationen in den wässrigen Schichten für die Dissoziation des Jodids ist nicht ausgeführt worden, da die Dissoziation des Jodids sehr kompliziert und in den über 0,1 normalen Lösungen sicher sehr gering ist. Die Bestimmung des Jodids erfolgte in beiden Schichten durch Titration wie beim Chlorid.

L	W	L : W
0,00554	0,0143	0,389
0,0290	0,0394	0,735
0,0824	0,0911	0,904
0,215	0,220	0,976
0,485	0,511	0,949
0,898	1,03	0,875
1,13	1,42	0,797
1,59	2,08	0,765

Die Zahlen der Reihe L : W zeigen in den ersten vier Gliedern das erwartete Ansteigen, das zum Teil vielleicht wegen der Vernachlässigung der Dissoziation noch grösser als beim Cadmiumchlorid ist. Zum Teil entspricht dieser stärkere Gang wohl auch einer stärkeren Komplexbildung. Vom fünften Gliede an kehrt sich der Gang der Verteilungskoeffizienten um. Ob sich hier andere Veränderungen im Wasser abspielen, oder ob das Cadmiumjodid auch im Amylalkohol Komplexbildung oder etwas ähnliches zeigt, lässt sich nach den bis jetzt bekannten Eigenschaften der Cadmiumjodidlösungen nicht sagen.

Essigsäure zwischen Glycerin und Chloroform.

Das zu den Versuchen bezogene Glycerin stammte von Kahlbaum und hatte das spezifische Gewicht d^{15}_{15} 1,2636, kann also entsprechend den Angaben in den

Tabellen von Landolt-Börnstein¹⁾ als nahezu rein angesehen werden. Zur Verteilung gelangte wasserfreier Eisessig. Die Bestimmung erfolgte in beiden Schichten durch Titration mit Alkali. In der folgenden Tabelle stehen unter G die Millimol gelöster Substanz im Glycerin.

<u>L</u>	<u>G</u>	<u>L : G</u>
0,0319	0,220	0,145
0,0640	0,339	0,184
0,146	0,580	0,252
0,407	1,04	0,391
1,06	1,97	0,539

<u>$\sqrt{L} : G$</u>	<u>$K(K_v = 0,10)$</u>
0,812	0,21
0,746	0,26
0,659	0,26
0,612	0,28
0,523	0,22

Die Werte L : G zeigen einen steigenden, die Werte $\sqrt{L} : G$ einen fallenden Gang.

Dieses Verhalten ist analog den früheren Verteilungsversuchen, bei denen der gelöste Stoff in L Doppelmolekeln bildete, während er im zweiten Lösungsmittel normales Molekulargewicht hatte. Es darf daher auch hier auf die Bildung von Doppelmolekeln im Chloroform und einfachen Molekeln im Glycerin geschlossen werden. Dass die Essigsäure im Chloroform in ziemlich verdünnten Lösungen, wie den hier vorliegenden, Doppelmolekeln bildet, habe ich bereits an früherer Stelle ausgeführt. Darauf deutet schliesslich auch die Berechnung der Dissoziationskonstanten K.

¹⁾ III. Aufl. S. 218.

Borsäure zwischen Glycerin und Amylalkohol.

Die Bestimmung der Borsäure erfolgte titrimetrisch nach Mannitzzusatz:

L	G	L : G
0,129	0,156	0,824
0,216	0,278	0,779
0,451	0,617	0,732
0,529	0,769	0,688
0,638	0,964	0,661
0,809	1,29	0,626

Es ist bekannt, dass Borsäure mit Glycerin eine Verbindung bildet. Dem entspricht es, dass bei der Verteilung von Borsäure zwischen Amylalkohol und Glycerin der Quotient L : G dauernd sinkt; dieses Verhalten deutet weiterhin noch darauf, dass die Menge der Borglycerinsäure mit der Konzentration der Borsäure wächst. Nach P. Müller¹⁾ existiert auch eine Verbindung von Borsäure mit Amylalkohol, die im umgekehrten Sinne auf das Verteilungsverhältnis wirken würde. Dieser Umstand trägt jedenfalls dazu bei, dass der beobachtete Gang verhältnismässig gering ist.

Zum Schluss möchte ich nicht unterlassen zu bemerken, dass alle Annahmen über das Verhalten gelöster Stoffe nach dem Verteilungssatze nur mit Vorsicht gemacht werden dürfen. Wenn ich auch früher gesagt habe, dass der Verteilungssatz im allgemeinen auch noch bei ziemlich hohen Konzentrationen des gelösten Stoffes anwendbar ist (s. Verteilung von Essigsäure), so gilt er exakt doch nur unter der Voraussetzung, dass die beiden Lösungsmittel vollkommen unmischbar sind, was bekanntlich niemals streng zutrifft, und durch den Umstand, dass diese gegenseitige Löslichkeit mit der Menge des verteilten Stoffes wächst, können leicht Komplikationen ein-

¹⁾ Dissertation Breslau 19. 5, 30 ff.

treten (s. Verteilung von Aceton zwischen Wasser und Chloroform). Folgerungen aus dem Verteilungssatz können daher nur dann Anspruch auf Beachtung machen, wenn die auf diese Weise erhaltenen Resultate mit denen von auf andrem Wege geführten Untersuchungen übereinstimmen, eine Forderung, die für die meisten der von mir angestellten Versuche zutrifft.

Es wird zweifellos eine wichtige Aufgabe der physikalischen Chemie sein, aus dem grossen Tatsachenmaterial, das über Verteilungskoeffizienten vorhanden ist, allgemeine Schlüsse auf die Brauchbarkeit und das Anwendungsbereich des Verteilungssatzes sowie das Assoziations- und Verbindungsvermögen von Lösungsmitteln zu ziehen. Bevor diese Aufgabe mit Erfolg gelöst werden kann, wird es nötig sein, das ganze Tatsachenmaterial in geordneter Weise zu sammeln. Deshalb habe ich mich noch der Arbeit unterzogen, die bis jetzt veröffentlichten Verteilungskoeffizienten mit geringen Ausnahmen zusammenzustellen, und lasse dieselben nebst den von mir angestellten Versuchen in systematischer Ordnung folgen.

Vorbemerkungen.

Die Flüssigkeitspaare sind geordnet nach folgender Reihenfolge:

- I. Wasser und Aether
- II. Wasser und Amylalkohol.
- III. Wasser und Benzol.
- IV. Wasser und Bromoform.
- V. Wasser und Chloroform.
- VI. Wasser und Schwefelkohlenstoff
- VII. Wasser und Tetrachlorkohlenstoff
- VIII. Wasser und Toluol.
- IX. Wasser und Xylol. (o, m, p)
- X. Alkohol und Schwefelkohlenstoff.
- XI. Glycerin und Amylalkohol.
- XII. Glycerin und Aether.
- XIII. Glycerin und Chloroform.

Die gelösten Stoffe sind alphabetisch geordnet und mit arabischen Ziffern versehen.

Benutzte Litteratur.

- F. Auerbach, Z. anorg. Chem. 37,₂₅₈. (A.)
Berthelot u. Jungfleisch, Ann. chim. phys. [4] 26,₄₀₄. (B. u. J.)
O. W. Brown, Journ. Phys. Chem. 2,₅₁. (Br.)
Calvert, Z. phys. Chem. 38,₅₂₁. (C.)
Mc. Crae und Wilson, Z. anorg. Chem. 35,₁₂. (Cr. u. W.)
Dawson und Grant, Trans. Chem. Soc. 81,₅₁₄. (D. u. G.)
Fox, citiert nach Aberg, Fox und Herz. Z. anorg. Chem. 35,₁₃₀. (F.)
Hantzsch und Sebaldf, Z. phys. Chem. 30,₂₅₈. (H. u. S.)
Hantzsch und Vogt, Z. phys. Chem. 38,₇₁₆. (H. u. V.)
Herz und Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 37,₄₇₄₆; 38,₁₈₈. (H. u. F.)
Herz und Lewy, Z. f. Elektrochem. 1905,₈₁₃. Sitzungsber. d. Schles. Ges. für Vaterl. Cult. Naturw. Sect. 1906. (H. u. L.)
Jakowkin, Z. phys. Chem. 18,₅₈₆; 20,₁₉; 29,₆₈₈. (Jn.)
E. A. Klobbie, Z. phys. Chem. 24,₆₉₉. (Kl.)
F. W. Küster, Z. phys. Chem. 16,₁₆₂. (Kr.)

- Kuniloff, Z. phys. Chem. 25,₄₂₆ (K.)
H. Mosse, Z. phys. Chem. 41,₇₂₉ (M.)
P. Müller, Dissert. Breslau. 1905,₁₂. (Mr.)
Nernst, Z. phys. Chem. 8, ₁₁₀. (N.)
R. Riedel, Dissert. Breslau. 1905,₂₆. (R.)
Riesenfeld und Tanret, citiert nach F. Jüttner, Z. phys. Chem.
38,₇₄. (R. und T.)
Rothmund und Wilsmore. Z. phys. Chem. 40,₆₂₃. (R. u. W.)
Sherill, Z. phys. Chem. 43,₇₈₅. (Sh.)

Abkürzungen in den Tabellen.

- (D.) unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation.
M. Mol.
m. Millimol.
t. Temperatur.
-

I. Wasser (W). und Aether (Ae).

1. Benzoësäure bei 10° (B u. J.)

W	0,00304	0,00258	0,00150	0,00110 g 10 ccm.
Ae	0,277	0,227	0,119	0,078
W : Ae	0,011	0,0114	0,0125	0,0141

2. Bernsteinsäure bei 15° (B. u. J.) s. II,₃

W	0,486	0,420	0,365	0,236	0,121	0,070	0,024 g 10 ccm.
Ae	0,073	0,067	0,061	0,041	0,022	0,013	0,0046
W : Ae	6,6	6,3	6,0	5,7	5,4	5,2	5,2

3. Chloralhydrat (H. u. V.) s. VIII,₄.

t	0	10	20	30	
W	0,178	0,178	0,180	0,180	M. pro Liter.
Ae	0,764	0,764	0,766	0,766	
W : Ae	0,233	0,233	0,235	0,235	

4. Eisenrhodanid bei 25° (H. u. V.) s. 5

W	Ae	W : Ae
0,0202	0,0108 M. in 32,5 Litern	1,87
0,0119	0,0034 65,1	3,51
0,0066	0,00093 132,8	7,07
0,0035	0,00025 264,4	13,95

5. Eisenrhodanid (H. u. V.) s. 4

t	0	10	20	30	35	
W	0,0089	0,0127	0,0165	0,0196	0,0207	M. pro Liter
Ae	0,0167	0,0128	0,0091	0,0059	0,0048	
W : Ae	0,532	0,998	1,814	3,303	4,32	

6. Essigsäure (H. u. S.) s. II₇. III₅₋₇ IV₄ V₅₋₇ VI₄
VII₆ VIII₈ IX₁₁ XIII₃

t	0	25	
W	0,0014369	0,0014559	M. 150 ccm.
Ae	0,0007058	0,0006647	
W: Ae	2,031	2,211	

7. Formaldehyd (H. u. V.) s. II₈ V₈.

t	0	10	20	
W	0,0577	0,0582	0,0582	M. pro Liter.
Ae	0,0068	0,0063	0,0063	
W: Ae	8,5	9,23	9,23	

8. Malonsäure bei 15° (Kl.).

W	4,63	11,60	20,45	27,43	33,63	34,17	31,11 g 100 gr.
Ae	0,72	2,19	5,01	9,52	21,69	30,44	31,11
W: Ae	6,43	5,30	4,08	2,88	1,55	1,12	1,00

9. Oxalsäure bei 11° (B. u. J.) s. II₁₁.

W	0,473	0,436	0,304	0,203	g 10 ccm.
Ae	0,052	0,046	0,031	0,0205	
W: Ae	9,0	9,5	9,8	9,9	

10. Quecksilberchlorid (H. u. V.) III₁₄ VIII₁₃₋₁₆.

t	0	10	17,5	25	
W	0,0056	0,0066	0,0090	0,00990	M. pro Liter.
Ae	0,01407	0,01415	0,02150	0,02076	
W: Ae	0,391	0,467	0,419	0,429	

11. Quecksilbercyanid bei 25° (Sh.)

W	0,44	M. pro Liter
Ae	0,01	
W: Ae	44	

12. Salpetersäure (R. u. T.)

W	4,98	2,77	1,77	0,997	0,531	0,233	0,117	0,0584	M.p.L
Ae	3,43	1,19	0,354	0,0904	0,0242	0,00523	0,00211	0,000558	
W: Ae	1,45	2,34	5,01	11	21,9	44,5	55,6	105	
(D) W: Ae	0,873	0,935	1,40	2,20	3,07	5,78	6,67	10	

13. Trimethylamin (H. u. V.) s. III₁₆ VIII₁₈₋₁₉.

t	0	10	20	30	
W	0,0539	0,0498	0,0444	0,0394	M. pro Liter
Ae	0,0082	0,0124	0,0178	0,0228	
(D) W: Ae	6,33	3,86	2,4	1,66	

II. Wasser (W) und Amylalkohol (Am).

1. Ammoniak bei 20° (H. u. F.) s. IV,₁ V,₂ VII,₂.

Am	0,1224	0,231	0,3461	0,4566	0,5455	0,66551	0,7486	m 10 cem.
W	0,8917	1,7095	2,4083	3,190	3,6406	4,566	5,113	
Am: W	0,137	0,135	0,144	0,143	0,149	0,146	0,146	
Am	0,8422	0,9169	1,016	1,549	1,789	2,434	2,874	4,551
W	5,795	6,236	6,770	10,165	12,558	16,428	19,70	29,755
Am:W	0,145	0,147	0,150	0,151	0,142	0,148	0,146	0,153

bei 25° Am 0,573

W 3,991

Am: W 0,144

2. Arsenige Säure (A) bei 25°

W	44,9	44,6	88,7	180,0	m pro Liter.
Am	8,2	8,3	16,4	32,4	
W:Am	5,48	5,38	5,41	5,55	

3. Bernsteinsäure bei 20° (H. u. F.) s. I,₂

Am	0,1888	0,3643	0,7077	1,440	2,7147	m 10 cem
W	0,2684	0,5252	1,0373	2,1266	4,0495	
Am. W	0,703	0,694	0,682	0,677	0,670	
Am	3,8995	5,1995	6,334	7,119		
W	6,0795	8,099	10,170	11,555		
Am:W	0,641	0,642	0,623	0,616		

4. Borsäure bei 25° (F. s. auch A. u. Mr.) s. XI,₁

W	265,8	196,5	159,6	126	87,9	75,2	64,6	m. pro Liter
Am	76,6	59,5	47,5	37,1	33,2	22,7	19,76	
W:Am	3,47	3,30	3,36	3,40	3,32	3,31	3,27	

5. Cadmiumchlorid bei 25° (H. u. L.)

Am	0,005625	0,008995	0,01466	0,02293	0,03093	m 1 cem
W	1,794	2,507	3,661	4,710	5,23	
Am:W	0,003136	0,003538	4005	4863	0,005915	

6. Cadmiumjodid bei 25° (H. u. L.)

Am	0,005544	0,02899	0,08237	0,2150	0,4817	0,8981	1,130	1,592	m 1 cem
W	0,01426	0,03941	0,09108	0,2202	0,5110	1,026	1,418	2,081	
A:W	0,3889	0,7349	0,9013	0,9763	0,9185	0,8750	0,7967	0,7648	

7. Essigsäure bei 20° (H. u. F.) s. I₆ III₅₋₇ IV₄ V₅₋₇
VI₄ VII₆ VIII₃ IX₁ XIII₃

Am	0,3034	1,687	3,304	4,82	7,296	7,975	9,481	10,70	12,08	m 10 ccm
W	0,8838	1,808	3,515	5,223	7,944	8,573	10,245	11,66	13,26	
Am: W	0,909	0,933	0,941	0,923	0,918	0,930	0,925	0,917	0,911	
				bei 25°	A	7,961				
					W	8,526				
					A: W	0,934				

8. Formaldehyd bei 25° (H. u. L.) s. I₇ V₈

Am	0,995	1,81	2,47	3,13	4,29	6,07	7,68	m 1 ccm
W	0,326	0,709	1,08	1,61	2,60	4,12	6,98	
Am: W	3,06	2,56	2,29	1,94	1,65	1,47	1,10	

9. Jod bei 25° (H. u. F.) s. IV₅ VI₅₋₆ VII₇ X₁ XII₁
XIII₁₋₂.

Am	2,78	5,99	6,53	6,72	m 10 ccm.
W	0,0127	0,0255	0,0278	0,267	
Am: W	2,2.10 ²	2,2.10 ²	2,3.19 ²	2,5.10 ²	

10. Methylamin bei 25° (H. u. F.)

Am	0,3804	1,070	1,759	2,219	2,315	2,981	3,974	m 10 ccm
W	1,155	3,036	5,054	6,083	6,429	8,126	10,613	
Am: W	0,330	0,352	0,348	0,364	0,360	0,367	0,374	

11. Oxalsäure bei 20° (H. u. F.) s. I₉.

Am	0,1451	0,3273	0,7233	1,717	2,550	3,400	4,300	m 10 ccm.
W	0,6806	1,275	2,364	4,599	6,699	8,279	10,029	
(D) Am: W	0,31	0,34	0,376	0,43	0,43	0,47	0,475	

12. Phenol bei 25° (H. u. F.), s. III₉ IV₆ V₉ VI₇ VII₈
VIII₉ IX₂.

Am	0,75	0,9	1,1	2,6	54,1	56,3	m 10 ccm
W	0,047	0,05	0,07	0,16	3,83	3,9	
Am: W	1,6.10 ¹	1,8.10 ¹	1,6.10 ¹	1,6.10 ¹	1,4.10 ¹	1,4.10 ¹	

13. Pikrinsäure bei 25° (H. u. F.) s. III₁₀ IV₇ V₁₀ VIII₁₀.

Am	0,092960,1850	0,4127	0,5182	1,079	1,638	2,189	2,549	m 10 ccm
W	0,05531	0,09203	0,16130	1,8690	3,161	0,4471	0,5624	0,6423
(D) Am: W	10,07	7,1	6,73	6,82	6,9	6,65	6,64	6,5

14. Triäthylamin bei 25° (H. u. F.) s. VIII₁₇.

Am	2,273	4,408	4,868	6,418	m 10 ccm
W	0,0875	0,1664	0,1846	0,2474	
Am: W	26,0	26,5	26,4	26,0	

15. Wasserstoffsuperoxyd (C.)

bei 25°

W	94,0	193,5	296,7	460	670	911	m pro Liter.
Am	13,4	28	41,9	65	94,5	130	
W: Am	7,01	6,91	7,08	7,03	7,09	7,01	

bei 0°

W	202,5	407,6	748,9	m pro Liter.
Am	30,3	61,5	112,5	
W: Am	6,68	6,62	6,66	

III. Wasser (W) und Benzol (B).

1. Aceton bei 25° (H. u. F.) s. V₁₁. VII₁₁. VIII₁₁.

B	2,065	5,757	8,967	12,045	20,717	23,947	m 10 ccm
W	2,200	6,089	9,185	12,083	19,367	22,167	
B: W	0,938	0,945	0,976	0,997	1,070	1,080	
√B: W	0,653	0,394	0,326	0,288	0,235	0,220	

2. Blausäure (H. u. V.)

t	7	20	
W	0,0574	0,0572	M. pro Liter.
B	0,0148	0,0154	
W: B.	3,88	3,72	

3. Chloressigsäure bei 25° (H. u. F.) s. IV₃₃. V₃₃. VI₃₃. VII₃₃. VIII₃₃.

									m 10 ccm
B	0,208	0,349	0,522	0,649	0,729	1,095	2,533	3,177	4,209
W	7,570	11,332	16,049	19,021	21,191	30,510	63,916	71,856	80,420
B: W	0,0275	308	328	337	344	359	396	442	523
√B: W	0,0603	521	470	412	403	342	249	248	255
(K K _v =0,025)	0,00035	55	47	46	45	35	—	—	—

4. Cyanessigsäure (H. u. S.) s. VIII₇.

t	6°	25°	
W	0,0013356	0,0015287	
B	0,0002316	0,0002216	
W: B	58,75	69,14	

5. Essigsäure (H. u. S.) s. I₆. II₇. III₆₋₇. IV₄. V₅₋₇.
VI₄. VII₆. VIII₈. IX₁₁. XIII₈.

t	6	18,5	
W	0,0020003	0,0019876	M 50 ccm.
B	0,00003482	0,00003638	
W: B	57,6	54,6	

6. Essigsäure (N) s. 5

W	0,245	0,314	0,375	0,500 g 5,075 g
B	0,043	0,071	0,094	0,149 g 31,5 g
W: B	5,7	4,4	4,0	3,4
W ² : B	1,40	1,39	1,49	1,67

7. Essigsäure bei 25° (H. u. F.) s. 5.

										m 10 ccm
B	0,159	0,261	0,554	1,075	1,580	1,928	2,559	5,007	7,586	9,053
W.	5,793	8,557	13,821	20,543	25,867	28,926	32,984	49,764	63,660	69,974
B: W	0,02740	0,03050	0,0401	0,05230	0,0610	0,0666	0,0776	0,1006	0,1191	0,1294
$\sqrt{B}$: W	0,069	60	54	52	49	48	48	45	43	43
K(K _v = 0,02)	0,0012	12	15	16	16	16	—	—	—	—

8. β -Naphthol bei 29° (K.)

B	0,0920	0,10171	0,1865	0,3033
W	0,00145	0,00161	0,002525	0,00440
B: W	65	63	73	68

9. Phenol bei 25° (R. u. W.) s. II₁₂. IV₆. V₉. VI₇. VII₈.
VIII₉. IX₂.

W	0,5299	0,4523	0,3660	0,2578	0,1013	0,0272	M pro Liter.
B	6,487	5,040	2,978	1,254	0,279	0,062	
W: B	0,0817	0,0897	0,1229	0,2056	0,363	0,437	

10. Pikrinsäure (K) s. II₁₃. IV₇. V₁₀. VIII₁₀.

W	0,02609	0,02080	0,01963	0,01882	0,01320	0,00973	M pro Liter.
B	0,09401	0,0779	0,06339	0,06184	0,0359	0,01977	
(D) W: B	0,26	0,24	0,27	0,26	0,24	0,26	

11. Pyridin bei 25° (H. u. S.) s. 12. VIII₁₁₋₁₂

W	0,001480	0,000760	0,000380	0,000203	0,000112	m 50 ccm
B	0,004360	0,002260	0,001100	0,000546	0,000274	
W: B	0,339	0,339	0,345	0,381	0,413	

12. Pyridin (H. u. S.) s. 11.

t	5,5	50,0
W	0,000456	0,000314 M 50 cem
B	0,000928	0,001088
W: B	0,491	0,289

13. Quecksilberbromid bei 25° (Sh.)

W	0,017	0,01147	0,00953	0,00634	0,00320 M pro Liter.
B	0,194	0,1303	0,1074	0,0715	0,0353
W: B	0,876	0,88	0,89	0,89	0,90

14. Quecksilberchlorid bei 25° (Sh.) s. I₁₀. VIII₁₃₋₁₆.

W	0,263 M pro Liter.
B	0,0197
W: B	13,4

15. Quecksilberjodid bei 25° (Sh.)

W	0,00013 M pro Liter.
B	0,00493
W: B	0,026

16. Trimethylamin bei 25° (H. u. F.) s. I₁₃. VIII₈₁₋₁₉.

B	0,205	0,670	0,921	1,237	1,823	2,328	2,847	3,474	5,861 m 10cem
W	0,584	1,377	1,819	2,474	3,619	4,663	5,563	6,760	11,135
B:W	0,505	0,486	0,506	0,500	0,504	0,499	0,511	0,514	0,526

IV. Wasser (W) und Bromoform (Bf).

1. Ammoniak bei 25° (H. u. L.) s. II₁₁. V₁₂. VII₁₂.

Bf	0,0700	0,131	0,235	0,298	0,362	0,417 m 1 cem.
W	2,59	4,18	6,30	7,29	8,05	8,53
Bf: W	0,0271	312	373	409	449	0,0489
√Bf: W	0,102	0,0866	0,0770	0,0749	0,0747	0,0757
K (K _v =0,02)	0,0027	0,0027	0,0028	0,0029	—	—

2. Brom bei 25° (In) s. VI₁₂. VII₃₀.

W	5,424	3,838	2,368	1,348	0,766	0,366 Mol pro Liter.
Bf	373,6	264,7	161,5	90,17	50,49	23,62
Bf: W	68,88	68,80	68,19	66,90	65,84	64,85

3. Chloressigsäure bei 25° (H. u. L.) s. III_{,3}. V_{,3}. VI_{,3}.
VII_{,5}. VIII_{,5}.

Bf	0,143	0,259	0,649	0,813	1,20	m 1 ccm.	
W	4,81	5,81	8,85	9,61	9,69		
Bf: W	0,0298	0,0446	0,0733	0,0846	0,124		
$\sqrt{\text{Bf}}$: W	0,0787	0,0875	0,0910	0,0939	0,113		

4. Essigsäure bei 25° (H. u. L.) s. I_{,6}. II_{,7}. III_{,5-7}. V_{,5-7}.
VI_{,4}. VII_{,6}. VIII_{,8}. IX_{,1}. XIII_{,3}.

Bf	0,354	0,593	1,00	1,43	2,06	2,91	3,95	m 1 ccm
W	3,96	5,37	7,48	8,74	10,2	11,1	11,5	
Bf: W	0,089	0,110	0,134	0,164	0,201	0,263	0,342	
$\sqrt{\text{Bf}}$: W	0,150	0,143	0,134	0,137	0,140	0,154	0,172	

5. Jod bei 25° (In) s. II_{,9}. VI_{,5,6}. VII_{,7}. X_{,1}. XII_{,1}. XIII_{,1,2}.

W	0,2736	0,1752	0,1034	0,0757	0,0517	Mol pro Liter.	
Bf	144,36	85,11	49,93	32,65	22,19		
Bf: W	527,6	485,7	460,5	431,7	429,3		

6. Phenol bei 25° (H. u. L.) s. II_{,12}. III_{,9}. V_{,9}. VI_{,7}.
VII_{,8}. VIII_{,9}. IX_{,2}.

Bf	0,173	0,322	0,643	1,80	2,70	5,07	6,83	m 1 ccm
W	0,0707	0,109	0,166	0,304	0,364	0,477	0,559	
Bf: W	2,45	2,96	3,87	5,89	7,42	10,6	12,2	
$\sqrt{\text{Bf}}$: W	5,88	5,22	4,82	4,40	4,52	4,72	4,68	
K (K _v = 1,3)	16,2	13,3	15,4	15,2	16,8	—	—	

7. Pikrinsäure bei 25° (H. u. L.) s. II_{,13}. III_{,10}. V_{,10}. VIII_{,10}.

Bf	0,365	0,515	0,655	0,871	1,03	1,14	m 10 ccm
W	0,321	0,401	0,475	0,575	0,633	0,674	
Bf: W (D)	2,30	2,41	2,46	2,57	2,68	2,76	
$\sqrt{\text{Bf}}$: W (D)	3,80	3,36	3,04	2,75	2,65	2,58	
K (K _v = 2,0)	1,85	1,93	1,73	1,68	1,79	1,83	

V. Wasser (W) und Chloroform (Ch.)

1. Aceton bei 25° (H. u. L.) s. III_{,1}. VII_{,1}. VIII_{,1}

Ch	0,168	0,399	0,676	1,17	1,98	3,06	m 1ccm
W	0,032	0,0781	0,145	0,263	0,493	1,01	
Ch: W	5,26	5,11	4,65	4,44	4,01	3,02	

2. Ammoniak bei 25° (H. u. S.) s. II_{,1}. VI_{,1}. VII_{,2}.

W.	Ch.		W: Ch (D).
0,04425	0,00165	M in 1 Liter	26,2
0,02199	0,00091	2	24,1
0,01101	0,00044	4	24,7
0,00572	0,00021	8	25,7
0,00275	0,00011	16	24,6

3. Chloressigsäure bei 25° (H. u. L.) s. III_{,3}. IV_{,3}. VI_{,3}. VII_{,5}. VIII_{,5}.

Ch	0,0212	0,0621	0,253	0,469	0,603	0,707	0,840	m 1 ccm
W	0,430	1,05	3,65	6,28	6,96	7,23	7,70	
Ch: W	0,0493	0,0590	0,0694	0,0747	0,0866	0,0979	0,109	
$\sqrt[4]{\text{Ch: W}}$	0,339	0,237	0,138	0,109	0,112	0,116	0,119	

4. Dimethylaminchlorhydrat bei 25° (H. u. L.)

Ch:	0,00337	0,00888	0,0222	0,0415	0,139	m 1 ccm.
W:	5,24	6,81	7,24	7,87	8,46	
Ch : W(D):	0,000993	0,00187	0,00434	0,00738	0,0227	
$\sqrt[4]{\text{Ch: W(D):}}$	0,0710	0,0645	0,0754	0,0803	0,0998	

5. Essigsäure bei 20° (D. u. G.) s. I_{,6}. II_{,7}. III_{,5-7}. IV_{,4}. V_{,6-7}. VI_{,4}. VII_{,6}. VIII_{,8}. IX_{,1}. XIII_{,3}.

W.	1,535	0,6089	0,2696	0,1946	0,1269	0,06445	M. pro Liter
Ch.	0,2277	0,04557	0,01222	0,007586	0,004061	0,00174	
W:Ch.	6,74	13,37	22,07	25,66	31,23	37,04	

6. Essigsäure bei 25° (R. u. W.) s. 5.

W	2,056	1,527	1,188	0,727	0,405	Mol pro Liter
Ch	0,3493	0,2071	0,1351	0,0583	0,0231	
W: Ch	5,89	7,37	8,79	12,47	17,53	

7. Essigsäure bei 25° (H. u. L.) s. 5.

Ch	2,47	3,10	3,91	6,59	m 1 ccm.
W.	6,30	7,65	8,50	8,71	
Ch : W	0,392	0,405	0,460	0,757	
$\sqrt[4]{\text{Ch: W}}$	0,250	0,230	0,233	0,295	

8. Formaldehyd bei 25° (H. u. L.) s. I₇. II₈.

Ch:	0,0235	0,0435	0,080	0,107	0,251	0,543	0,733	m 1 cem.
W:	1,16	1,84	2,76	3,27	5,03	7,08	7,99	
Ch : W	0,0203	0,0236	0,0290	0,0326	0,0499	0,0767	0,0916	

9. Phenol bei 25° (H. u. L.) s. II₁₂. III₉. IV₆. VI₇.
VII₇. VIII₉. IX₂.

Ch:	0,254	0,520	0,761	1,27	1,85	3,36	5,43	m ccm.
W:	0,0737	0,126	0,163	0,211	0,247	0,330	0,436	
Ch : W	3,45	4,12	4,68	6,02	7,47	10,2	12,5	
$\sqrt{\text{Ch}}$: W	6,85	5,71	5,36	5,34	5,50	5,55	5,37	
K(Kv=2,0)	2,0	1,7	1,7	1,9	2,2	—	—	

10. Pikrinsäure bei 25° (H. u. L.) s. II₁₃. III₁₀. IV₇.
VIII₁₀.

Ch:	0,254	0,547	1,09	1,41	1,53	m 10 cem.
W:	0,207	0,329	0,488	0,561	0,588	
Ch : W(D)	2,90	3,32	3,97	4,28	4,39	
$\sqrt{\text{Ch}}$: W.(D)	5,75	4,49	3,80	3,61	3,55	
K(Kv=2,4)	5,68	5,59	5,69	5,72	5,70	

11. Schweflige Säure bei 20° (Cr. u. W.)

W:	1,738	2,326	2,628	3,058	3,735	5,269	33,26	g pro Liter
Ch	1,123	1,704	1,897	2,385	3,062	4,798	37,25	
W Ch	1,55	1,37	1,38	1,28	1,22	1,10	0,89	

VI. Wasser (W) und Schwefelkohlenstoff (S).

1. Brom bei 25° (In) s. IV₂. VI₂. VII₃.

W	7,545	4,109	2,660	1,740	0,8073	0,5046	Mol pro Liter
S	691,9	338,6	217,4	140,38	64,44	39,64	
S : W	91,71	82,41	81,72	80,67	79,83	79,38	

2 Brom bei 20° (B. u. I.) s. 1.

W	0,176	0,030	0,020	0,0011	g 10 cem.
S.	10,2	2,46	1,55	0,09	
S : W	58	82	78	80	

3. Chloressigsäure bei 25° (H. u. L.) s. III₃. IV₃. V₃. VII₅.
VIII₅.

S	0,0420	0,0873	0,0973	0,125	0,201	m 1 ccm.
W	6,07	9,79	10,4	10,8	11,3	
S : W	0,00691	0,00892	0,00938	0,0115	0,0178	
$\sqrt{S}$: W	0,0337	0,0302	0,0301	0,0326	0,0397	

4. Essigsäure bei 25° (H. u. L.) s. I₆. II₇. III₅₋₇. IV₄.
V₅₋₇. VII₆. VIII₃. IX₁. XIII₃.

S	0,464	0,569	0,811	0,941	1,04	m 1 ccm
W	11,1	12,2	13,1	13,4	13,7	
S : W	0,042	0,047	0,062	0,070	0,076	
$\sqrt{S}$: W	0,0611	0,0617	0,0686	0,0723	0,0745	

5. Jod bei 18° (B. u. I.) s. II₉. IV₅. VI₆. VII₇. X₁. XII₁.
XIII_{1,2}.

W	0,0041	0,0032	0,0016	0,0010	0,00017	g 10 ccm
S	1,74	1,29	0,66	0,41	0,076	
S : W	420	400	410	410	,440	

6. Jod bei 25° (In) s. 5.

W	0,2571	0,1947	0,1605	0,1104	0,0518	Mol pro Liter
S	167,6	122	98,27	65,81	30,36	
S : W	651,8	626,4	612,2	596	586,2	

7. Phenol bei 25° (H. u. L.) s. II₁₂. III₉. IV₆. V₉.
VII₈. VIII₉. IX₂.

S	0,0297	0,0552	0,0728	0,152	0,414	1,68	267	4,02	m 1ccm
W	0,0515	0,0902	0,116	0,202	0,330	0,453	0,465	0,502	
S : W	0,576	0,612	0,626	0,752	1,25	3,71	5,74	8,00	
$\sqrt{S}$: W	3,34	2,60	2,32	1,93	1,95	2,86	3,51	3,99	
K (Kv=0,5)	1,45	1,25	1,1	1,25	2,33	7,08	—	—	
$\sqrt{S}$: W	—	—	—	—	2,26	2,62	2,98	3,17	

VII. Wasser (W) und Tetrachlorkohlenstoff (C).

1. Aceton bei 25° (H. u. L.) s. III₁. V₁. VIII₁.

C	0,0833	0,146	0,514	0,997	2,10	m l ccm
W	0,186	0,322	1,01	1,66	2,87	
C: W	0,449	0,454	0,511	0,601	0,733	
$\sqrt{C}$: W	1,56	1,22	0,713	0,602	0,506	
K(K _v =4,2)	0,16	0,11	0,09	0,11	0,11	

2. Ammoniak bei 25° (H. u. L.) s. II₁. IV₁. V₂.

C	0,00787	0,0118	0,0202	0,0357	0,0464	0,0580	0,0735	m l ccm
W	1,73	2,35	3,80	5,70	6,86	7,77	8,59	
C: W	0,00455	502	531	626	676	747	0,00856	
$\sqrt{C}$: W	0,0512	462	374	332	314	310	0,0316	
K(K _v =0,004)	0,00032	43	35	40	0,00040	—	—	

3. Brom bei 25° (In) s. IV₂. VI_{1,2}.

								M pro Liter
W	14,42	10,80	7,163	5,651	3,216	1,266	0,5761	0,2478
C	545,2	372,2	225,8	172,6	94,84	35,92	15,72	6,691
C: W	37,82	34,44	31,52	30,54	29,48	28,37	27,26	27,00

4. Chlor bei 0° (In)

W	42,55	26,36	11,12	6,383	2,707	Mol pro Liter
C	864,2	335,1	222,5	127,4	52,93	
C: W	20,32	20,35	20,10	19,97	19,55	

5. Chloressigsäure bei 25° (H. u. L.) s. III₃. IV₃. V₃. VI₃. VIII₅.

C	0,159	0,234	0,362	0,443	0,551	m l ccm
W	0,60	10,3	10,7	11,1	11,3	
C: W	0,0166	0,0229	0,0339	0,0398	0,0486	
$\sqrt{C}$: W	0,0415	0,0472	0,0563	0,0598	0,0655	

6. Essigsäure bei 25° (H. u. L.) s. I₆. II₇. III₅₋₇. IV₄. V₅₋₇. VI₄. VIII₈. IX₁. XIII₃.

C	0,292	0,363	0,725	1,07	1,41	1,79	2,11	4,20	m l ccm
W	4,87	5,42	7,98	9,69	10,7	11,3	11,8	12,7	
C: W	0,060	0,067	0,091	0,110	0,132	0,158	0,180	0,330	
$\sqrt{C}$: W	0,111	0,111	0,107	0,107	0,111	0,118	0,123	0,161	

7. Jod bei 25° (In) s. II₉. IV₅. VI₅. X₁. XII₁. XIII₁₋₂.

W	0,2913	0,1934	0,1276	0,0818	0,0516	Mol pro Liter
C	25,61	16,54	10,88	6,966	4,412	
C: W	87,91	85,51	85,30	85,13	85,77	

8. Phenol bei 25° (H. u. L.) s. I₁₂. III₉. IV₆. V₉. VI₇.
VIII₉. IX₂.

C	0,0247	0,0430	0,0722	0,141	0,392	1,47	2,49	m 1 ccm
W	0,0605	0,0976	0,140	0,213	0,355	0,489	0,525	
C: W	0,408	0,441	0,514	0,666	1,12	3,01	4,74	
$\sqrt{C: W}$	2,60	2,13	1,91	1,77	1,77	2,48	3,01	
K (K _v =0,33)	1,3	1,1	1,3	1,6	2,2	5,5	—	
$\sqrt[3]{C: W}$	—	—	—	2,45	2,07	2,33	2,53	

VIII Wasser (W) und Toluol (T)

1. Aceton (H. u. V.) s. III₁. V₁₁. VII₁.

t	0	10	20	30	
W	0,0363	0,0345	0,0338	0,0322	M pro Liter.
T	0,0173	0,0165	0,0165	0,0165	
W: T	2,06	2,10	2,05	1,95	

2. Anilin bei 25° (R). s. 3

T	41,26	20,66	9,363	3,844	1,686 gr pro 100 ccm
W	2,142	1,542	0,9470	0,4508	0,2164
T: W	19,26	13,4	9,89	8,54	7,80
$\sqrt{T: W}$	2,99	2,94	3,22	4,37	6,00
K (K _v =5,7)	5,12	6,5	5,8	5,15	—

3. Anilin (R). s. 2.

t	1	25	48	
T	20,39	20,66	20,85	pro 100 ccm
W	1,660	1,542	1,573	
T: W	12,28	13,40	13,30	

4. Chloralhydrat (H. u. V.) s. I₃.

t	0	10	20	
W	0,820	0,710	0,870	M pro Liter.
T	0,011	0,011	0,015	
W: T	74,5	64,5	58,5	

5. Chloressigsäure bei 25° (H. u. F.) s. III_{,3}. IV_{,3}. V_{,3}.
VI_{,3}. VII_{,5}

T	W	T:W	$\sqrt{T}:W$	K ($K_V = 0,022$)
0,114	5,914	0,0194	0,0573	—
0,348	14,312	243	412	0,00016
0,391	15,732	249	393	135
0,560	21,336	262	350	20
0,926	33,465	277	288	165
1,016	37,386	280	280	16
1,152	40,534	284	264	16
1,699	54,500	312	240	—
2,579	71,112	363	226	—
3,358	80,680	416	227	—
5,434 m 10 ccm	92,040	590	248	—

6. Collidin (H. u. S.)

t	0	10	20	30	50	70	90
W	0,0035	26	22	20	17	15	13
T:	0,0580	0,0887	0,0588	0,0594	0,0596	0,0597	0,0508
W: T	0,0603	0,0443	374	337	285	251	218

7. Cyanessigsäure (H u. S.) s. III_{,4}.

t	0	10	21	30
W	0,0008166	0,0008999	0,0009095	0,00010318
T	0,0005001	0,0004241	0,0003482	0,0003355
W: T	1,663	2,157	2,726	3,163

8. Essigsäure bei 25° (H. u. F.) s. I_{,6}. II_{,7}. III_{,5-7}. IV_{,4}.
V_{,5-7}. VI_{,4}. VII_{,6}. IX_{,1}. XIII_{,3}.

T	W	T:W	$\sqrt{T}:W$	K ($K_V = 0,011$)
0,0604	3,338	0,0181	0,0735	0,0021
0,170	7,666	0,0222	540	16
0,343	11,714	0293	501	16
0,373	12,288	0303	498	16
0,502	15,154	0331	468	145
0,864	20,633	0418	450	15
1,177	24,772	0475	436	145
4,471	54,016	0828	392	—
5,750	62,614	0918	374	—
6,899	69,512	0992	374	—
10,040	84,440	1188	374	—
12,690	95,100	1365	374	—

9. Phenol bei 25° (H. u. F.) s. II_{,12}. III_{,9}. IV_{,6}. V_{,9}. VI_{,7}. VII_{,8}. IX_{,2}.

	m 10 ccm.									
T	1,244	3,047	4,667	6,446	14,960	17,725	47,003	53,783	90,287	
W	0,724	1,469	2,200	2,861	4,750	5,346	7,706	8,087	9,651	
T: W	1,718	2,074	2,121	2,253	3,149	3,316	6,100	6,651	9,355	
$\sqrt{T}$: W	1,54	1,19	0,98	0,89	0,81	0,79	0,89	0,91	0,98	
K(K=1,5)0,30	0,39	0,28	0,26	0,35	0,34	0,6	0,75	0,82		
$\sqrt{T}$: W	—	—	—	0,64	0,51	0,48	0,47	0,465	0,466	

10. Pikrinsäure bei 25° (H. u. F.) s. II_{,13}. III_{,10}. IV_{,7}. V_{,10}.

T	0,126	0,230	0,482	1,026	2,347	3,747	5,135	m 10 ccm		
W	0,075	0,109	0,163	0,244	0,389	0,496	0,583			
T: W (D)	6,58	6,84	7,80	9,3	11,5	13,4	14,9			
$\sqrt{T}$: W(D)	18,5	14,3	11,2	9,2	7,5	6,9	6,5			
K(Kv=6)32,4	24,7	28,8	30,6	26,6	26,3	26				

11. Pyridin bei 25° (H. u. V.) s. III_{,11-12}. VIII_{,12}.

W	T	W: T
0,0517	0,1129 M in 6,1 Liter	0,458
0,0132	24,6	0,481
0,0033	100,6	0,551
0,0007	590	0,696

12. Pyridin (H. u. V.) s. 11

t	0	20	40	60	80
W	0,0168	0,0111	0,0101	0,0091	0,0082 M pro Liter.
T	0,0201	0,0228	0,0245	0,0257	0,0266
W: T	0,840	0,529	0,411	0,353	0,307

13. Quecksilberchlorid bei 24° (Br.) s. I_{,10}. III_{,14}. VIII_{,14-16}.

W	0,0221	0,0596	0,1877	0,3344	g 5ccm	
T	0,00135	0,00406	0,0149	0,0264		
W: T	16,4	14,6	12,6	12,7		
W: T	11,2	11,1	10,6	11,3		

14. Quecksilberchlorid (M.) s. 13.

W	92,05	91,93	91,80	91,55	91,35	90,90%
T	7,95	8,07	8,20	8,45	8,65	9,10
W: T	11,6	11,4	11,1	10,8	10,5	10,0

15. Quecksilberchlorid bei 25° (H. u. V.) s. 13.

W	T		W: T
0,2299	0,0201 M in 4 Liter		11,44
0,1149	0,0101 8		11,38
0,0574	0,051 16		11,32
0,0286	0,026 32		10,88
0,0143	0,013 64		10,73

16. Quecksilberchlorid (H. u. V.) s. 13.

t	0	10	20	30	50
W	0,0578	0,0575	0,0576	0,0574	0,0573
T	0,0017	0,0050	0,0050	0,0051	0,0052
W: T	12,35	11,60	11,40	11,20	11,25

17. Triäthylamin (H. u. S.) s. II₁₄.

t	0	10	20	30	40	50	60	70	80
W	0,0203	0,0141	0,0113	0,0087	0,0078	0,0069	0,0064	0,0058	0,0050
T	0,0429	492	520	533	551	560	562	567	575
(D) W: T	0,395	0,231	0,171	122	107	092	086	074	061

18. Trimethylamin (H. u. V.) s. I₁₃. III₁₆. VIII₁₉.

t	0	20	40	60	80	90	
W	0,06029	0,0535	0,0417	0,0322	0,0233	0,0225	M.pro Liter
T	0,0084	0,0187	0,0300	0,0386	0,0454	0,0474	
(D)W: T	7,24	2,76	1,33	0,795	0,485	0,448	

19. Trimethylamin bei 25° (H. u. V.) s. 18.

W	T		(D) W: T
0,0819	0,0363 M. in 8,5 Litern		2,19
0,0408	0,0177 17,1		2,21
0,0206	0,0087 34,1		2,22
0,0103	0,0042 68,1		2,24
0,00506	0,0019 143,4		2,34
0,00263	0,00089 284,1		2,51

IX. Wasser (W) und o-, m-, p-Xylol (o-X, m-X, p-X).

1. Essigsäure bei 25° (H. u. F.) s. I.₆. II.₇. III.₅₋₇. IV.₄.
V.₅₋₇. VI.₄. VII.₆. VIII.₈. XIII.₃.

o-X	0,754	1,884	3,337	5,221	11,627	24,710	m 10 ccm
W	16,70	32,827	48,058	64,316	97,860	120,90	
o-X:W	0,0452	0,0574	0,0694	0,0812	0,1188	0,2042	
$\sqrt{o-X:W}$	0,052	0,042	0,038	0,036	0,035	0,038	

m-X	0,226	0,612	4,034	8,068	9,666	m 10 ccm.	
W	10,304	19,710	58,334	85,468	92,360		
p-X : W	0,0219	0,0311	0,0691	0,0944	0,1046		
$\sqrt{m-X:W}$	0,0462	0,0397	0,0344	0,0332	0,0337		
K (K _v =0,015):	0,0007	0,0008	0,0009	0,0009	0,001		

p-X:	0,914	2,368	5,815	7,579	8,451	11,443	25,513m 10ccm
W	16,648	38,075	66,590	80,370	84,382	96,858	121,430
p-X: W	0,0549	0,0622	0,0828	0,0943	0,1001	0,1181	0,936
$\sqrt{p-X:W}$	0,0575	0,0405	0,0363	0,0328	0,0345	0,0350	0,040

2. Phenol bei 25° (H. u. F.) s. II.₁₂. III.₉. IV.₆. V.₉. VI.₇.
VII.₈. VIII.₉.

m-X	1,610	4,787	12,210	22,718	34,827	51,352	77,703 m 10ccm
W	1,071	2,726	5,168	6,994	8,124	9,123	10,050
m-X: W	1,503	1,756	2,363	3,248	4,287	5,629	7,732
$\sqrt{m-X:W}$	1,184	0,803	0,677	0,682	0,726	0,781	0,876
K (K _v =1,2)	0,32	0,21	0,22	0,32	0,38	0,48	0,66
³ $\sqrt{m-X:W}$	—	0,615	0,44	0,404	0,40	0,406	0,42

X. Alkohol (A) und Schwefelkohlenstoff (S.)

Jod (Kr.) s. II.₉. IV.₅. VI.₅₋₆. VII.₇. XII.₁. XIII.₁ 2.

A	1,1805	0,8067	0,6175	g 100 ccm
S	0,3195	0,2900	0,2650	
A : S	3,69	2,79	2,34	
$\sqrt{A : S}$	103	103	106	

XI. Glycerin (Gl) und Amylalkohol (Am)

Borsäure bei 25° (H. u. L.) s. II₄.

Am:	0,129	0,216	0,452	0,529	0,638	0,809	m 1 ccm
Gl:	0,156	0,278	0,617	0,769	0,964	1,292	
Am: Gl:	0,824	0,779	0,732	0,688	0,661	0,626	

XII. Glycerin (Gl) und Aether (Ae.)

Jod (H. u. V.) s. II₉. IV₅. VI₅₋₆. VII₇. X₁. XIII₁₋₂.

t	0	30	
Gl	0,0056	0,00544	M. pro Liter.
Ae	0,0270	0,0272	
Gl: Ae	0,21	0,21	

XIII. Glycerin (Gl) und Chloroform (Ch.)

1. Jod (H. u. V.) s. II₉. IV₅. VI₅₋₆. VII₇. X₁. XII₁. XIII₂.

t	0	10	20	30	40	50	
Gl	0,0119	0,0101	0,0084	0,0079	0,0077	0,0074	M. pro Liter
Ch	0,0177	0,0198	0,0213	0,0217	0,0221	0,0226	
Gl: Ch	0,675	0,510	0,400	0,364	0,349	0,330	

2. Jod bei 30° (H. u. V.) s. 1

Gl	Ch	Gl: Ch
0,00782	0,0216	M. in 34 Litern 0,362
0,00418	0,00895	76 0,465
0,00204	0,00412	162 0,495
0,00097	0,00172	372 0,562

3. Essigsäure bei 25° (H. u. L.) s. I₆. II₇. III₅₋₇. IV₄. V₅. VI₄. VII₆. VIII₈. IX₁.

Ch	0,0319	0,0640	0,146	0,407	1,06	m 1 ccm.
Gl	0,220	0,339	0,580	1,04	1,97	
Ch: Gl	0,145	0,184	0,252	0,391	0,539	
√Ch: Gl	0,812	0,746	0,659	0,612	0,523	
K (Kv=0,1)	0,21	0,26	0,26	0,28	0,22	

Lebenslauf.

Ich, Martin Lewy, jüdischer Konfession, wurde am 26. Dezember 1880 als Sohn des Kaufmanns Eduard Lewy und seiner Ehefrau Sophie geb. Vertun zu Breslau geboren. Nachdem ich den ersten Unterricht im elterlichen Hause genossen hatte, besuchte ich von Ostern 1889 bis Michaelis 1896 das Realgymnasium am Zwinger, das ich mit der Versetzung nach Prima verliess. Die folgenden Jahre war ich in verschiedenen Fabriken praktisch tätig. Im Winter 1900/01 hörte ich eine Reihe von Vorlesungen im Collège de France und an der Sorbonne zu Paris. Ostern 1901 begann ich in Breslau Naturwissenschaften, insbesondere Chemie, zu studieren. Michaelis 1902 erlangte ich das Reifezeugnis als Extraneus am Realgymnasium zum heiligen Geist. Während des Wintersemesters 1902/03 war ich in Berlin, die folgenden Semester wieder in Breslau immatrikuliert. Hier legte ich am 2. März 1905 die Verbandsprüfung, am 27. Juni 1906 das Examen rigorosum ab.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, Brefeld, Brochard, Buchner, Ebbinghaus, Freudenthal, Frey, Gabriel, Gadamer, Herz, Jahn, Janet, v. Ihering, Kükenenthal, Ladenburg, Lévy-Bruhl, Leroy-Beaulieu, Lummer, Warckwald, J. Meyer, O. E. Meyer, Muther, Neumann, Rosen, Schäfer, Sombart, Storch, Wolf.

Ihnen allen sage ich meinen herzlichsten Dank.
